



①⑨

CH PATENTSCHRIFT A5

①①

596 154

B

- ②① Gesuchsnummer: 16230/75
- ⑥① Zusatz zu:
- ⑥② Teilgesuch von:
- ②② Anmeldungsdatum: 15. 12. 1975, 18½ h
- ③③ ③② ③① Priorität: Bundesrepublik Deutschland,
18. 12. 1974 (2459765)

Patent erteilt: 15. 10. 1977

- ④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 28. 2. 1978

⑤④ Titel: **Verfahren zur Herstellung von Carbamaten**

⑦③ Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh. (Bundesrepublik Deutschland)

⑦④ Vertreter: Brühwiler, Meier & Co., Zürich

⑦② Erfinder: Dr. Toni Dockner, Meckenheim, und Dr. Harro Petersen, Frankenthal
(Bundesrepublik Deutschland)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbamaten durch Umsetzung von Alkoholen mit Harnstoff in Gegenwart von Nickel enthaltenden Ionenaustauschern.

Es ist aus Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 8, Seite 190 ff, bekannt, dass man Alkohole mit Harnstoff zu Carbamaten umsetzen kann. Die Ausbeuten des Verfahrens sind, selbst bei längerer Reaktionszeit und hohem Überschuss an Alkohol, unbefriedigend, da Nebenprodukte, z.B. Biuret, Allophansäureester, Cyanursäure, entstehen. Die Ausbeuten lassen sich zwar durch Verwendung von Zinkacetat, Bleiacetat, Kobaltchlorid [Zeitung für Naturforschung, Band 1, Seite 520 (1946)] oder von Metallsalzen und Metallen, wobei als Beispiele Zinkstaub, Zinkoxid, Vanadiumpentoxid, Zinn(IV)- und Zinn(II)-chlorid, Zinksalz, Manganacetat, Chrom-, Blei-, Uranyl-acetat, Silbernitrat und Kupfersulfat genannt werden (deutsche Patentschrift 752 127), verbessern. Jedoch enthalten so gewonnene Carbamate noch einen gewissen Anteil vorgenannter Nebenprodukte, was ihre Verwendung für alle Synthesen, die Ausgangsstoffe höchster Reinheit benötigen, ausschliesst. So kommen solche Rohcarbamate z.B. nicht direkt für die Herstellung von Dimethylolverbindungen, die als Ausrüstungsmittel für die chlorechte Ausrüstung von Textilien verwendet werden, in Frage, sondern müssen erst durch erneute Destillation oder Umkristallisation gereinigt werden.

Arbeitet man nach dem Verfahren der vorgenannten Patentschrift, die Nickelsalze nicht erwähnt, und verwendet die beschriebenen Metallkatalysatoren und Glykolmonoäther statt einwertiger Alkanole als Ausgangsstoffe, so ist nicht nur die Reinheit des Endstoffes, sondern in vielen Fällen auch die Ausbeute an Endstoff unbefriedigend. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Umsetzung von Harnstoff mit Methylglykol (Molverhältnis 1 : 3) zu Methoxyäthylencarbat.

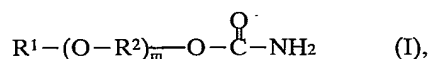
Tabelle

(Reaktionstemperatur von 130°C; Reaktionszeit: 25 Stunden)

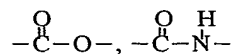
Katalysator	Menge des Katalysators bezogen auf Harnstoff (Gew. %)	Ausbeute bezogen auf Harnstoff (% der Theorie)
Bortrifluorid	1	50
Aluminiumacetat	5	55
Mangansulfat	5	57
Natriumaluminat	5	58
Natriumbortetrafluorid	1	63
Kupferspäne		70
Zinn-IV-chlorid	5	85

Es ist ferner aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 643 635 bekannt, dass man Hydroxyäthylencarbatäther durch Umsetzung von Äthylenglykolmonoäthern mit Harnstoff bei einer Temperatur zwischen 100 und 150°C in Gegenwart von Nickelverbindungen herstellt. Die Ausbeuten betragen zwar 94% der Theorie; es werden jedoch, wie die Ausführungsbeispiele zeigen, Reaktionszeiten von mindestens 21 Stunden benötigt. Als Nickelverbindungen werden Nickelsalze verstanden; in den Beispielen wird Nickelchlorid veranschaulicht.

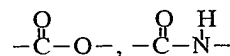
Es wurde nun gefunden, dass man Carbamate der Formel I



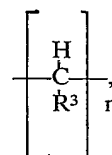
worin R^1 einen gegebenenfalls durch eine oder mehrere der Gruppen



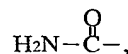
und/oder Sauerstoffatome unterbrochenen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest bedeutet, R^2 einen gegebenenfalls durch eine oder mehrere der Gruppen



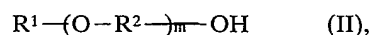
und/oder Sauerstoffatome unterbrochenen aliphatischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen oder den Rest



worin die einzelnen Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest bezeichnen und n für eine ganze Zahl von 2 bis 6 steht, bedeutet und m 0 oder eine ganze Zahl, die mindestens 1 beträgt, bezeichnet, wobei, wenn m grösser als 1 ist, die Reste R^2 gleich oder verschieden sein können, darüber hinaus auch R^1 für den Rest

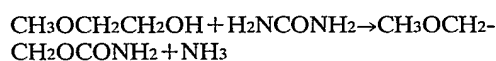


einen Phenylrest oder, sofern m mindestens 1 bedeutet, ein Wasserstoffatom stehen kann, durch Umsetzung von Alkoholen mit Harnstoff in Gegenwart von Nickel vorteilhaft erhält, wenn man Alkohole der Formel II



worin R^1 , R^2 und m die vorgenannte Bedeutung besitzen, mit Harnstoff in Gegenwart von Nickel enthaltenden Ionenaustauschern umgesetzt.

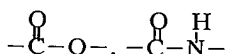
Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von Methylglykol durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



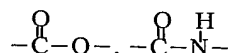
Im Vergleich zu dem bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege eine grosse Zahl von Carbamaten in besserer Ausbeute, Raum-Zeit-Ausbeute und Reinheit. Es bietet im Vergleich zu dem in der deutschen Offenlegungsschrift 1 643 635 beschriebenen Verfahren technische Vorteile in Gestalt wesentlich verringerter Reaktionszeit von im allgemeinen 5 bis 10 Stunden und der um den Faktor 3-4 erhöhten Raum-Zeit-Ausbeute. Es war aufgrund vorgenannter Veröffentlichungen überraschend, dass das Verfahren nach der Erfindung eine grosse Zahl von Carbamaten auf einfachem Wege in besserer Ausbeute und Reinheit ohne Bildung von Nebenprodukten liefert. Die so erhaltenen Carbamate genügen höchsten Anforderungen der Reinheit, sie können z.B. mit Formaldehyd ohne vorherige Reinigung zu vorgenannten, für die chlorechte Textilausrüstung verwendeten Dimethylolverbindungen umgesetzt werden und ermöglichen somit einen arbeitssparenderen und wirtschaftlicheren Weg für die Herstel-

lung von Hilfsmitteln, z.B. Textilausrüstungs- und Textilhochveredlungsmitteln. Man hätte insbesondere im Hinblick auf die deutsche Offenlegungsschrift 1 643 635 zumindest keine besseren Ausbeuten und bessere Reinheit und sogar eine Verschlechterung der Ergebnisse erwarten müssen, da entgegen der Lehre der Offenlegungsschrift, nur Nickelsalze und diese in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf Harnstoff, zu verwenden, das erfindungsgemäße Verfahren mit Kationenaustauschern und dem als Kation an den Austauscher gebundenen Nickel durchgeführt wird. Nach Beendigung der Umsetzung verbleibt kein Nickel und damit auch keine gelösten Nickelsalze im Reaktionsgemisch, solche Salze können in Hinblick auf das in der deutschen Offenlegungsschrift 1 643 635 beschriebene Verfahren somit nicht mit gebildetem Carbamat reagieren und eine rückläufige Reaktion bzw. die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten einleiten. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet weiterhin den Vorteil, dass die nickelhaltigen Ionenaustauscher ohne Regenerierung beliebig oft wieder eingesetzt werden können.

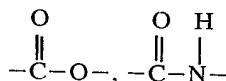
Als Ausgangsstoffe gelangen neben Harnstoff Alkohole der Formel II zur Anwendung. Bevorzugte Ausgangsstoffe II und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche, in deren Formeln R^1 einen gegebenenfalls durch mehrere oder insbesondere eine der Gruppen



und/oder durch Sauerstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 oder 2 Sauerstoffatome, unterbrochenen Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 1 bis 7, Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen oder einen Aralkylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^2 einen gegebenenfalls durch mehrere oder insbesondere eine der Gruppen

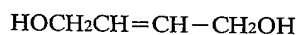
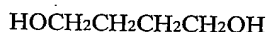


und/oder durch Sauerstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochenen Alkylrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 2 bis 7, Kohlenstoffatomen, oder einen gegebenenfalls durch mehrere oder insbesondere eine der Gruppen



und/oder durch Sauerstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochenen Alkylrest mit 4 bis 18, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft den Rest

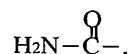
Alkohol



worin die einzelnen Reste R^4 gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2, 3 oder 4 bedeuten, oder den Rest



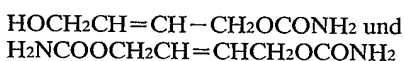
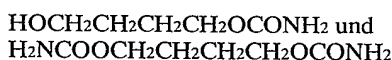
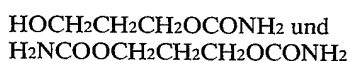
worin die einzelnen Reste R^3 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen oder einen Aralkylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest bezeichnen und n für eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2, 3 oder 4 steht, bedeutet und m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 28, insbesondere 0, 1, 2, 3, 9 oder 18 bezeichnet, darüberhinaus auch R^1 für den Rest

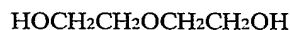


einen Phenylrest oder sofern m mindestens 1 bedeutet, ein Wasserstoffatom stehen kann. Bedeutet m eine Zahl grösser als 1, so treten mehrere Reste R^2 , die gleich oder verschieden sein können, auf. Die vorgenannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Carbonamidgruppen, Carbalkoxygruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Hydroxygruppen, Carbamatgruppen, substituiert sein.

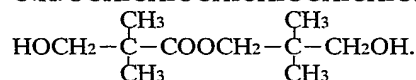
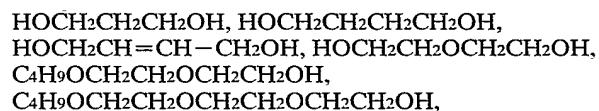
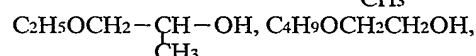
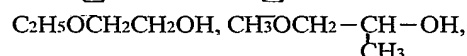
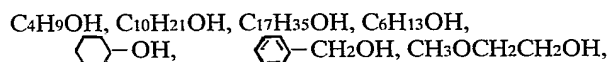
Harnstoff kann in stöchiometrischer Menge oder im Überschuss, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 1 Mol je Mol Ausgangsstoff II im Falle einer freien Hydroxylgruppe, umgesetzt werden. Sind 2 Hydroxylgruppen vorhanden, so erhält man zweckmässig unter Verwendung von 0,5 bis 1 Mol Harnstoff je Mol Ausgangsstoff II das entsprechende Monocarbamat, bei höheren Harnstoffmengen bis zu 2 Mol Harnstoff je Mol Ausgangsstoff II Gemische von Mono- und Dicarbamat und Mengen von 2 bis 2,5, vorzugsweise 2 bis 2,2 Mol Harnstoff das Dicarbamat allein. In entsprechender Weise können durch stöchiometrische oder entsprechend unterschüssige Harnstoffmengen im Falle von Polyhydroxyalkoholen Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Polycarbonate in reiner Form oder in einem in seinen Komponenten vom Molverhältnis der Ausgangsstoffe und der Zahl der Hydroxylgruppen im Alkohol II abhängigen Gemisch an Carbamaten hergestellt werden. So erhält man z.B. je nach dem Molverhältnis zum Harnstoff aus den folgenden Alkoholen die entsprechenden Carbamate:

Carbamat





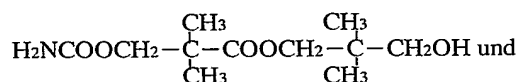
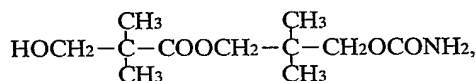
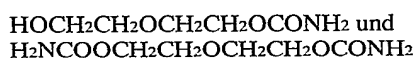
Bevorzugte Ausgangsstoffe II sind:



Es kommen aber z.B. auch die folgenden Alkohole als Ausgangsstoffe II in Frage:

1,3,5-Trihydroxypentan,
2-(Acetyloxy)-äthyl-(1)-,
2-(Acetylamido)-äthyl-(1)-,
Cyclopentyl-,
Phenyläthyl-alkohol,
Decyl-,
Octadecanyl-alkohol
und unsubstituiertes oder an der Hydroxylgruppe in ω -Stellung mit diesen oder den bei den vorgenannten bevorzugten Einzelalkoholen II beschriebenen Resten substituiertes Hydroxypropyl-(1)-,
Hydroxypropyl-(2)-,
Hydroxy-n-butyl-(1)-,
Hydroxy-n-buten-(2,3)-yl-(1)-,
Hydroxyäthoxyäthyl-(1)-alkohol,
Triäthylenglykol,
Hydroxypivalato-(3)-neopentyl-(1)-,
 α -Hydroxyacetylamido-(3)-neopentyl-(1)-,
 ω -Hydroxydecyl-(1)-,
 ω -Hydroxy-2,4,6-triäthyl-octanyl-(1)-,
2-Hydroxy-2-cyclohexyläthyl-(1)-,
2-Hydroxy-2-benzyl-äthyl-(1)-,
2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl-(1)-,
6-Hydroxyhexyl-(1)-alkohol.

Die Reaktion wird in der Regel bei einer Temperatur von 100 bis 160°C, vorzugsweise von 125 bis 150°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Im allgemeinen dient der Ausgangsstoff II gleichzeitig auch als Medium der Reaktion, gegebenenfalls kommen auch unter den Reaktionsbedingungen inerte, organische Lösungs-



mittel in Frage, z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Isopropylbenzol und entsprechende Gemische. Zweckmässig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 200 bis 10 000 Gew. %, vorzugsweise von 200 bis 1000 Gew. %, bezogen auf Ausgangsstoff II. Ist der Alkohol II allein Reaktionsmedium, gibt man eine entsprechende Menge von Ausgangsstoff II zusätzlich zum Ausgangsgemisch.

Die Umsetzung wird in Gegenwart von Nickel enthaltenden, in der Regel sauren Ionenaustauschern, vorzugsweise sauren Kunstharzaustauschern, durchgeführt. Solche Austauscher sind auch alle in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band I/1, Seite 528, Tabelle 3 beschriebenen Kationenaustauscher. Vorzugsweise verwendet man stark und mittelstark saure Austauscher, z.B. Phenol- oder Polystyrolsulfonsäureharze, oder entsprechende saure Harze enthaltende Austauscher, z.B. bifunktionelle Kondensationsharze. Man kann ebenfalls Styrolphosphonsäure-, Styrolphosphinsäure-, Resorcinharze, aliphatische oder aromatische Carbonsäureharze verwenden. Vorgenannte Kationenaustauscher sind im Handel z.B. unter dem Namen $\text{\textcircled{R}}$ Amberlite, $\text{\textcircled{R}}$ Lewatite, $\text{\textcircled{R}}$ Lewasorb, $\text{\textcircled{R}}$ Amberlyst erhältlich, z.B. $\text{\textcircled{R}}$ Amberlyst 15, $\text{\textcircled{R}}$ Amberlite 200, $\text{\textcircled{R}}$ Lewatit CA 9259, $\text{\textcircled{R}}$ Lewatit S 100, $\text{\textcircled{R}}$ Lewasorb V 100. Der Austauscher wird vor der Umsetzung mit Nickel nach den üblichen Methoden beladen, zweckmässig durch eine Behandlung mit Lösungen, vorteilhaft wässrigen Lösungen, von Nickelsalzen. Als Nickelsalze kommen zweckmässig Nickelchlorid, -acetat, -bromid, -nitrat oder vorzugsweise Nickelsulfat in Betracht. Die Nickelverbindungen können auch als entsprechende Hydrate, z.B. Nickelchlorid-Hexahydrat, vorliegen. Man kann aber auch Nickelphosphat, Nickelcarbonat, Nickelbicarbonat, Nickelborat, Nickeloxalat, Nickelpropionat verwenden. Man kann vor der Behandlung des Austauschers das gegebenenfalls im Austauscher vorhandene Wasser durch Durchleiten von organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, z.B. Methanol; Äthern, z.B. Glykolmonoäther, Tetrahydrofuran; Acetalen, z.B. des Formaldehyds, entfernen. Zweckmässig aktiviert man den Austauscher vor der Behandlung mit dem Nickelsalz mit Säure, zweckmässig Schwefelsäure, Salzsäure oder die dem Anion des Nickelsalzes entsprechende Säure. Vorteilhaft belässt man den Austauscher zuerst während 10 bis 30 Minuten unter bzw. in Wasser bei einer Temperatur von 15 bis 40°C, aktiviert dann während 10 bis 60 Minuten mit Säure, zweckmässig in Gestalt einer 2- bis 15 gew. %igen, wässrigen Lösung, bei einer Temperatur von 15 bis 40°C und wäscht den Austauscher mit Wasser bis zum Neutralpunkt.

Die Behandlung mit der Nickelsalzlösung wird zweckmässig bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C, vorteilhaft zwischen 20 und 30°C, durchgeführt. Die Umsetzung kann drucklos oder unter Druck, diskontinuierlich, z.B. nach einem Einrühr- oder Chargenverfahren, oder vorzugsweise kontinuierlich, z.B. in Austauschersäulen, im Festbett, Fließbett, in der Wirbel-

fließschicht, in Bodenkolonnen, durchgeführt werden. Zweckmässig verwendet man 5- bis 50 gew. %ige Nickelsalzlösungen und Behandlungszeiten von 10 bis 60 Minuten. Anschliessend wird vorteilhaft mit Wasser gespült, bis die Waschflüssigkeit bzw. aus der Austauschersäule austretende Waschflüssigkeit neutral reagiert, und dann mit einem der vorgenannten inerten Lösungsmittel oder einem Alkohol, im Falle flüssiger Alkohole II vorzugsweise dem zu verwendenden Alkohol II, während 10 bis 60 Minuten bei 15 bis 40°C, weitgehend wasserfrei gewaschen. Zweckmässig sind eine Beladung von 0,01 bis 0,2, vorzugsweise von 0,02 bis 0,1, insbesondere 0,02 bis 0,08 Gewichtsteilen Nickel je Gewichtsteil Austauscher und eine Menge von 0,01 bis 0,25, vorzugsweise von 0,02 bis 0,1 Gewichtsteilen Austauscher je Gewichtsteil Harnstoff.

Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Eine Mischung von Harnstoff, Ausgangsstoff II, Austauscher und gegebenenfalls Lösungsmittel wird während 7 bis 12 Stunden bei der Reaktionstemperatur gehalten. Es ist vorteilhaft, den bei der Reaktion entstehenden Ammoniak durch Einleiten von Stickstoff aus der Reaktionslösung zu entfernen. Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und filtriert. Aus dem Filtrat wird in üblicher Weise, z.B. durch Destillation, der Endstoff abgetrennt. Unumgesetzter Ausgangsstoff II und der abfiltrierte, Nickel enthaltende Ionenaustauscher können der Reaktion wieder zugeführt werden.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Verbindungen sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Textilausrüstungsmitteln, Farbstoffen und Pflanzenschutzmitteln. So können aus ihnen, z.B. durch Methylierung, Textilveredelungsmitteln mit gutem Knitterfesteffekt, Appretureffekt und einem je nach Konstitution weichen, härteren oder fülligeren Griff hergestellt werden. Bezüglich der Verwendung wird auf die vorgenannten Veröffentlichungen verwiesen.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

a) Herstellung des nickelhaltigen Katalysators

Eine Säule wird mit 1000 Teilen Kationenaustauscher gefüllt und unter Zugabe von 1000 Teilen Wasser 15 Minuten stehengelassen. Man gibt danach 500 Teile 10 gew. %ige Salzsäure zu, lässt die Säule 20 Minuten stehen und wäscht die Säule nun mit destilliertem Wasser neutral. Auf den so aktivierten Austauscher werden 3400 Teile 10 gew. %ige Lösung von $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Tritt keine sauer reagierende Lösung am Säulenaustritt mehr aus, ist die Aufnahme des Nickelsalzes beendet. Die Austauscherfüllung wird mit Wasser neutral gewaschen und anschliessend mit Dioxan oder dem flüssigen, für die Carbamatsynthese zu verwendenden Alkohol II wasserfrei gewaschen. Der Austauscher ist nun gebrauchsfertig und enthält 0,065 Teile Nickel je Teil Austauscher.

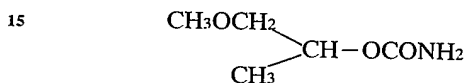
b) Umsetzung



Das Gemisch aus 300 Teilen Harnstoff, 684 Teilen Methylglykol und 18 Teilen unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher wird unter Rühren in einer Rührapparatur mit Rückflusskühlung innerhalb von 20 Minuten auf Rückflusstemperatur erwärmt (130°C). Nach Erreichen der Rückflusstemperatur wird durch das Reaktionsgemisch ein leicht perlender Stickstoffstrom durchgeleitet. Die Rückflusstemperatur steigt im Verlauf von

5,5 Stunden auf 148 bis 150°C an. Nach Erreichen von 149°C wird die Reaktionstemperatur bei 149°C gehalten. Nach einer Gesamtreaktionsdauer von 7 Stunden wird die Reaktionslösung auf etwa 120°C abgekühlt und der Austauscher abfiltriert. Überschüssiges Methylglykol wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 586 Teile Methoxyäthylcarbamat erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 98,5% der Theorie, bezogen auf eingesetzten Harnstoff. Bei der Destillation des Carbamates bei einem Druck von 0,1 Torr verbleibt ein Destillationsrückstand von nur 0,8 Gew. %. Das Carbamat weist bei 0,1 Torr einen Siedebereich von 96 bis 98°C auf.

Beispiel 2



In einer Rührapparatur werden 300 Teile Harnstoff, 810 Teile Methoxyisopropanol und 18 Teile unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher gemischt und unter Rühren innerhalb von 30 Minuten auf Rückflusstemperatur (125°C) erhitzt. Anschliessend wird das Gemisch 8 Stunden bei Rückflusstemperatur unter Durchleiten eines Stickstoffstromes erhitzt. Die Rückflusstemperatur steigt bis auf 140°C an. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird der Austauscher abfiltriert und überschüssiges Methoxyisopropanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 652 Teile Methoxyisopropylcarbamate erhalten (98% der Theorie, bezogen auf Harnstoff). Das Carbamat siedet bei 92°C bei einem Druck von 0,2 Torr und hinterlässt nur einen Destillationsrückstand von 0,9 Gew. %. Smp. = 53 bis 54°C.

Beispiel 3



300 Teile Harnstoff, 810 Teile Äthylglykol und 15 Teile des unter der Bezeichnung ® Amberlyst 15 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauschers werden in einem Rührgefäss auf Rückflusstemperatur aufgeheizt (138°C). Nach 2 Stunden steigt die Rückflusstemperatur auf 148°C an. Bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch weitere 8 Stunden unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes gehalten. Nach Abfiltrieren des Austauschers wird überschüssiges Äthylglykol unter vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 645 Teile Äthoxyäthylcarbamate erhalten. Das entspricht 97% der Theorie, bezogen auf Harnstoff. Bei der Destillation des Rohcarbamates im Hochvakuum destilliert der Endstoff bei 0,2 Torr bei 110°C. Es verbleibt ein Destillationsrückstand von 0,9%.

Beispiel 4



In einer Rührapparatur werden 60 Teile Harnstoff mit 177 Teilen Butylglykol und 3 Teilen unter der Bezeichnung ® Lewatit CA9259 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher vermischt. Das Gemisch wird unter Rühren auf 135°C erhitzt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 10 Stunden bei 140°C erwärmt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wird es filtriert und aus dem Filtrat das überschüssige Butylglykol unter vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 158 Teile n-Butoxyäthylcarbamate erhalten (entspricht 98% der Theorie,

bezogen auf Harnstoff). Bei der Destillation des Endstoffes im Hochvakuum verbleibt nur ein Rückstand von 0,9 Gew. %. Das reine Butoxyäthylcarbamate weist bei 0,2 Torr einen Siedepunkt von 118 bis 120°C auf.

Beispiel 5



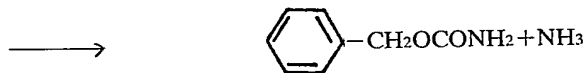
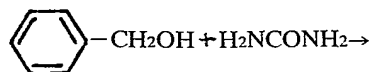
In einem Rührgefäß werden 600 Teile Harnstoff mit 2916 Teilen Butyldiglykol und 28 Teilen unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher 10 Stunden bei 150°C unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes erwärmt. Der Austauscher wird anschliessend aus der noch heissen Lösung abfiltriert und das überschüssige Butyldiglykol unter vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 1988 Teile Butyldiglykolarbamate erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 97 %, bezogen auf die eingesetzte Harnstoffmenge. Das Carbamate weist bei 0,2 Torr einen Siedebereich von 146 bis 148°C auf, wobei ein Destillationsrückstand von 1,1 Gew. % verbleibt.

Beispiel 6



Das Gemisch von 120 Teilen Harnstoff, 741 Teilen Butyltriglykol und 5 Teilen unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher werden in einem Rührgefäß 10 Stunden bei 145°C unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes erwärmt. Der Austauscher wird aus der heissen Reaktionslösung abfiltriert und das überschüssige Butyltriglykol unter vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 493 Teile Butyltriglykolarbamate erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 99 % der Theorie, bezogen auf Harnstoff. Das Carbamate weist bei 0,2 bis 0,3 Torr einen Siedebereich von 172 bis 175°C auf.

Beispiel 7



In einem Rührgefäß wird das Gemisch von 240 Teilen Harnstoff, 778 Teilen Benzylalkohol und 11 Teilen unter der Bezeichnung ® Amberlyst 15 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher auf Rückflusstemperatur erwärmt (131°C). Die Rückflusstemperatur steigt im Verlauf von 6 Stunden auf 149°C. Bei 149 bis 150°C wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden erwärmt. Nach Abfiltrieren des Austauschers wird überschüssiger Benzylalkohol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 586 Teile Benzylcarbamate erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 97 % der Theorie, bezogen auf Harnstoff. Benzylcarbamate siedet bei 0,3 bis 0,4 Torr bei 116 bis 118°C. Bei der Destillation verbleibt ein Rückstand von 1 Gew. %. Smp. = 75 bis 76°C.

Beispiel 8



Ein Gemisch von 918 Teilen Hexylalkohol, 300 Teilen Harnstoff und 14 Teilen unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher wird auf 130°C unter Rühren erwärmt. Im Verlauf von 6 Stunden wird die Temperatur auf 150°C gesteigert und anschliessend weitere 4 Stunden bei 150°C gehalten. Nach Abfiltrieren des Austauschers wird überschüssiger Hexylalkohol unter vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 680 Teile Hexylcarbamate erhalten (94 % der Theorie). Smp. = 56 bis 57°C.

Beispiel 9



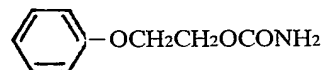
410 Teile Propandiol-1,3, 180 Teile Harnstoff und 11 Teile unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher werden auf 150°C in einer Rührapparat 10 Stunden unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes erwärmt. Der Austauscher wird abfiltriert und überschüssiges Propandiol im Vakuum abgedampft. Bei der Destillation im Hochvakuum bei 138 bis 140°C und 0,1 Torr werden 350 Teile γ-Hydroxypropylcarbamate erhalten (98 % der Theorie). Bei der Destillation im Hochvakuum verbleibt nur ein Destillationsrückstand von 0,9 Gew. %.

Beispiel 10



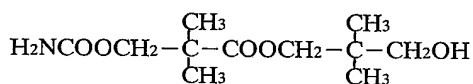
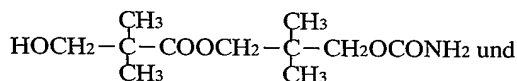
In einem Rührgefäß wird das Gemisch aus 256 Teilen Heptadecylalkohol, 60 Teilen Harnstoff und 5 Teilen eines nach Beispiel 1 behandelten, Nickel enthaltenden, unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen Kationenaustauscher unter Rühren 8 Stunden auf 140 bis 145°C erwärmt. Nach Abfiltrieren des Austauschers aus der heissen Reaktionslösung werden 280 Teile Heptadecylcarbamate erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 94 % der Theorie. Das Produkt weist einen Schmelzpunkt von 53 bis 54°C auf.

Beispiel 11



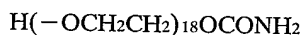
Das Gemisch aus 659 Teilen Phenylglykol, 180 Teilen Harnstoff und 9 Teilen unter der Bezeichnung ® Amberlyst 15 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher wird auf 130°C unter Rühren erwärmt. Im Verlauf von 6 Stunden wird die Temperatur auf 150°C gesteigert und anschliessend weitere 4 Stunden bei 150°C gehalten. Nach Abfiltrieren des Austauschers aus der heissen Reaktionslösung wird das Filtrat auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen wird das ausgefallene Phenylglykolarbamate abfiltriert. Nach Abdampfen des überschüssigen Phenylglykols im Vakuum werden insgesamt 499 Teile Phenylglykolarbamate erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 92 % der Theorie. Schmelzpunkt 105 bis 106°C.

Beispiel 12



612 Teile Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 180 Teile Harnstoff und 9 Teile unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlicher, entsprechend Beispiel 1a) behandelter, Nickel enthaltender Kationenaustauscher werden auf 130°C in einer Rührapparatur unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes erwärmt. Im Verlauf von 10 Stunden wird die Temperatur auf 150°C gesteigert. Nach Abfiltrieren des Austauschers aus der heissen Reaktionslösung werden 714 Teile Gemisch (1 : 1) Hydroxypivalinsäureneopentylglykolestercarbammat vom $n_D^{20} = 1,4613$ erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 96% der Theorie.

Beispiel 13



In einer Rührapparatur werden 810 Teile eines Polyätherdiols der Konstitution $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{18}\text{OH}$ mit 60 Teilen Harnstoff und 3,6 Teilen unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher vermischt und auf 130°C erwärmt. Anschliessend wird im Verlauf von 6 Stunden die Temperatur auf 150°C gesteigert und weitere 4 Stunden bei 150°C gehalten. Der Austauscher wird aus der heissen Reaktionslösung abfiltriert. Es werden 805 Teile Carbamat der Formel $\text{H}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{18}\text{OCONH}_2$ vom Fp. 32 bis 34°C erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 94% der Theorie. Das Produkt ist farblos und pastenförmig.

Beispiel 14



414 Teile eines Polyätherdiols der Konstitution $\text{H}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ werden mit 60 Teilen Harnstoff und 4 Teilen unter der Bezeichnung ® Amberlite 200 im Handel erhältlichen, entsprechend Beispiel 1a) behandelten, Nickel enthaltenden Kationenaustauscher auf 130°C erwärmt. Im Verlauf von 6 Stunden wird die Temperatur auf 150°C gesteigert und anschliessend weitere 4 Stunden bei 150°C gehalten. Nach Abfiltrieren des Austauschers werden 415 Teile (91% der Theorie) Monocarbamat der Formel $\text{H}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OCONH}_2$ erhalten. Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4708$.

Beispiel 15

(Verwendung)

In einer Rührapparatur werden 595 Teile des nach Beispiel 1b) hergestellten Methoxyäthylcarbamates mit 750 Teilen einer 40 gew. %igen Formaldehydlösung unter Zusatz von 6 Teilen 50 gew. %iger Natronlauge 3 Stunden bei 50°C unter Rühren erwärmt. Nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wird die Lösung auf 1790 Teile mit Wasser aufgefüllt. Sie entspricht einer 50 gew. %igen Lösung von Dimethylol-methoxyäthylcarbammat.

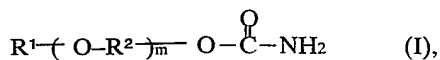
Ein gebleichtes und mercerisiertes Baumwollgewebe (Popeline) mit einem Gewicht von 125 g/qm wurde mit einer Lösung nachstehender Zusammensetzung auf dem Foulard imprägniert: 150 Teile einer 50 gew. %igen wässrigen Lösung von N,N-Dimethylolmethoxyäthylcarbammat, 1 Teil eines Umsetzungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid mit 1 Mol Isooctylphenol und 30 Teile Magnesiumchlorid-hexahydrat werden mit Wasser auf 1000 Raumteile verdünnt. Das imprägnierte Gewebe wird auf eine Flottenaufnahme von 70 bis 75% abgequetscht und auf einem Spannrahmen bei 110°C auf 6 bis 8% Restfeuchte getrocknet. Anschliessend wird das so behandelte Gewebe 4 Minuten bei 160°C auf einem Spannrahmen erwärmt. Die technologischen Werte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle

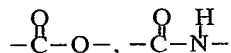
	Unbehandeltes Gewebe	Ausgerüstetes Gewebe
Trockenkitterwinkel nach DIN 53 890 (Kette + Schuss) (°C)	122°	253°
Trockenkitterwinkel nach 3 × 120 Minuten Maschinenkochwäsche (Kette + Schuss) (°C)	121°	248°
Nasskitterwinkel nach DIN 53 891 (Kette + Schuss) (°C)	129°	252°
Nasskitterwinkel nach DIN 53 891 (Kette + Schuss) nach 3 × 120 Minuten Maschinenkochwäsche (°C)	128°	248°
Knitterfestprüfung nach AATCC 886-1964-T	1,5	4,5
Reissfestigkeit 40 × 100 mm (DIN 53 857) Ausrüstung, Schuss in kg	40,0	27,5
1 × alternierende Chlorierung (AATCC 92-1971) Reissfestigkeit 40 × 100 mm Schuss in kg	40,5	27,3
3 × alternierende Chlorierung (AATCC 92-1971) Reissfestigkeit 40 × 100 mm Schuss in kg	40,0	27,0
5 × alternierende Chlorierung (AATCC 92-1971) Reissfestigkeit 40 × 100 mm Schuss in kg	39,2	27,0

PATENTANSPRUCH

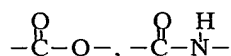
Verfahren zur Herstellung von Carbamaten der Formel I



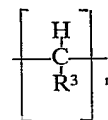
worin R¹ einen gegebenenfalls durch eine oder mehrere der Gruppen



und/oder Sauerstoffatome unterbrochenen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest bedeutet, R² einen gegebenenfalls durch eine oder mehrere der Gruppen



und/oder Sauerstoffatome unterbrochenen aliphatischen Rest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen oder den Rest

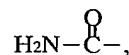


5

worin die einzelnen Reste R³ gleich oder verschieden sein können und jeweils einen cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest bezeichnen und n für eine ganze Zahl von 2 bis 6 steht, bedeutet und m 0 oder eine ganze Zahl, die mindestens 1 beträgt, bezeichnet, wobei, wenn m grösser als 1 ist, die Reste R² gleich oder verschieden sein können, darüberhinaus auch R¹ für den Rest

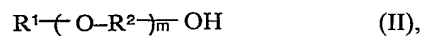
10

15



einen Phenylrest oder, sofern m mindestens 1 bedeutet, ein Wasserstoffatom stehen kann, durch Umsetzung von Alkoholen mit Harnstoff in Gegenwart von Nickel, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkohole der Formel II

20



worin R¹, R² und m die vorgenannte Bedeutung besitzen, mit Harnstoff in Gegenwart von Nickel enthaltenden Ionenaustauschern umgesetzt.

25